

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-151554

(43)Date of publication of application : 23.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62  
C08K 3/22  
C08L 23/10  
H01G 9/058  
H01M 4/32  
H01M 4/74  
H01M 10/30

(21)Application number : 2001-350908

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 16.11.2001

(72)Inventor : KISHIMI MITSUHIRO  
TSUBATA HIDEKI

## (54) ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING IT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode and an electrochemical element, in which omission of an active material and swelling of the electrode accompanying increase in electricity charging/discharging cycles can be suppressed, and which has high capacity and excellent cycle characteristic.

SOLUTION: The electrode is constituted using the mixture containing amorphous polyolefin, which makes nickel hydroxide and propylene unit a main substance as an active material, and conductive base material. As the amorphous polyolefin, which makes the above propylene unit the main substance, amorphous copolymers of amorphous polypropylene or propylene with one or more sorts of olefin, which has 2 to 8 carbon numbers, of other than propylene, are desirable. And it is desirable that the mass average of the propylene unit in above amorphous polyolefin is 50% or more. Moreover, as the conductive base material, a foaming metal, a metal plate, a metal network, and the like, are used. And the electrochemical element is constituted using the above electrode, the opposite electrode, and electrolytic solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-151554

(P2003-151554A)

(43)公開日 平成15年5月23日(2003.5.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	5 H 0 1 7
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	5 H 0 2 8
H 0 1 G 9/058		H 0 1 M 4/32	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/32		4/74	C
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-350908(P2001-350908)	(71)出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号
(22)出願日	平成13年11月16日(2001.11.16)	(72)発明者	岸見 光浩 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(72)発明者	津幡 英樹 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(74)代理人	100078064 弁理士 三輪 鐵雄
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 電極およびそれを用いた電気化学素子

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクルの増加に伴う活物質の脱落や電極の膨潤を抑制でき、高容量でかつサイクル特性が優れた電極および電気化学素子を提供する。

【解決手段】 活物質としての水酸化ニッケルとプロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンとを含有する合剤と、導電性基材とを用いて電極を構成する。上記プロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンとしては、非晶質ポリプロピレンまたはプロピレンとプロピレン以外の炭素数2～8のオレフィンの1種以上との非晶質共重合体が好ましい。そして、上記非晶質ポリオレフィン中のプロピレンユニットの質量平均は50%以上であることが好ましい。また、導電性基材としては、発泡メタル、金属板、金属網などが用いられる。そして、上記電極と対極と電解液とを用いて電気化学素子を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質としての水酸化ニッケルとプロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンとを含有する合剤と、導電性基材とを用いて作製されたことを特徴とする電極。

【請求項 2】 プロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンが、非晶質ポリプロピレンまたはプロピレンとプロピレン以外の炭素数 2～8 のオレフィンの 1 種以上との非晶質共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】 非晶質ポリオレフィン中のプロピレンユニットの質量平均が 50% 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電極。

【請求項 4】 導電性基材が金属板または金属網であることを特徴とする請求項 1 記載の電極。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の電極と、その対極と、電解液とを用いて構成したことを特徴とする電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池やキャパシタなどの電気化学素子に利用可能な電極およびそれを構成要素として用いた電気化学素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電池やキャパシタなどの電気化学素子においては、高容量化や長寿命化のための検討が種々行われている。例えば、水酸化ニッケルを活物質とするアルカリ蓄電池においては、活物質の充填密度の向上を目的として、従来の焼結式正極に代えて、水酸化ニッケル粉末を増粘剤やバインダーなどとともに溶剤中に分散させ、得られた合剤含有ペーストをニッケル発泡体などからなる導電性基材に塗布し、乾燥して作製したペースト式正極が広く用いられるようになってきた。

【0003】そして、上記増粘剤やバインダーとしては、ポリビニリアルコール、ポリエチレンオキシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤や、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレン-2-エチルヘキシルアクリレートなどのバインダーが用いられ、それらの増粘剤やバインダーによって、活物質を導電性基材に担持させている。

【0004】しかしながら、上記の増粘剤やバインダーは、電池内の電解液によって分解されたり、電解液中に溶解し、電位的に不安定であるため酸化還元分解が生じ、そのため、それらの機能が損なわれて、電池使用中に活物質の脱落や電極の膨潤を招き、サイクル特性が劣化するという問題があった。

【0005】上記増粘剤やバインダーの中ではポリテトラフルオロエチレンが比較的安定であるが、ポリテトラフルオロエチレンは結着力が低いためにバインダーとし

ての機能が劣り、また、結晶性のポリオレフィンが用いられることもあったが、その場合も、電極の柔軟性やサイクル特性の面で満足のいく結果が得られなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に対し、増粘剤やバインダーの添加量を増加して結着力の向上を図ることも考え得るが、それらの添加量の増加は、容量の低下や電池反応の阻害などを招き、また、高容量化のためには、増粘剤やバインダーの添加量は増加させるより、むしろ低減する必要があった。

【0007】特に水酸化ニッケルを活物質とするペースト式正極では、充放電サイクルの増加に伴って活物質がアルカリ電解液を吸収するため、電極が膨潤してセパレータを圧縮し、セパレータに保持されるべき電解液を枯渇させることがサイクル劣化を引き起こす主たる要因となっていた。

【0008】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、充放電サイクルの増加に伴う活物質の脱落や電極の膨潤を抑制し、サイクル特性が優れた電極および電気化学素子を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、活物質としての水酸化ニッケルとプロピオンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンとを含有する合剤と、導電性基材とを用いて電極を作製することにより、上記課題を解決したものである。

【0010】すなわち、上記のプロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンとは、化学的、電気的に安定で、アルカリ電解液によって分解を受けたり、酸化還元分解を生じることなく、結着力が優れているので、充放電サイクルの繰返しに伴う活物質の脱落や電極の膨潤が抑制され、サイクル特性の優れた電極や電気化学素子が得られるようになる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明において用いる非晶質ポリオレフィンとは、プロピレンユニットを主体とするものであるが、プロピレン単独の非晶質重合体か、またはプロピレンとプロピレン以外の炭素数 2～8 のオレフィンの少なくとも 1 種との非晶質共重合体であることが好ましい。その具体例としては、例えば、アタクチックポリプロピレン、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/1-ペンテン共重合体、プロピレン/3-メチル-1-ブテン共重合体、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/3-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/3-エチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/1-オクテン共重合体、プロピレン/1-ブテン/エチレン三元共重合体、プロピレン/1-ヘキセン/1-オクテン三元共重合体、プロピレン/1-ヘキセン/4-メチル-1-ペ

ンテン三元共重合体などが挙げられ、特にアタクチックポリプロピレン、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/1-ブテン共重合体などが好ましい。これらの非晶質ポリオレフィン中に含まれるプロピレンユニットの質量平均は50%以上であることが好ましい。

【0012】また、上記非晶質ポリオレフィンは、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよいが、少なくともプロピレン単位の結合様式はアタクチック構造が主体であることが好ましい。

【0013】本発明において、非晶質ポリオレフィンにおける非晶質とは、重合体中に結晶成分をまったく含まないか、あるいは結晶成分を部分的にしか含まないことを意味している。ここで、結晶成分はn-ヘプタンに不溶なため、非晶質か否かは、沸騰n-ヘプタン不溶分の有無によって判断することができる。すなわち、本発明における非晶質ポリオレフィンは、沸騰n-ヘプタンによるソックスレー抽出不溶分が70質量%以下のものをいい、60質量%以下のものがより好ましく、15質量%以下のものがさらに好ましい。沸騰n-ヘプタン不溶分が70質量%より多い場合は、非晶質部分の比率が少なくなり、得られるポリオレフィンに十分な柔軟性が得られない。

【0014】また、本発明における非晶質ポリオレフィンにおいては、一般に結晶化度と密度が密接に関係するため、非晶質か否かの指標として密度を代用することもできる。すなわち、本発明の非晶質ポリオレフィンの25℃における密度は0.89g/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましく、0.85~0.88g/cm<sup>3</sup>がより好ましい。密度が0.89g/cm<sup>3</sup>を超えると、十分な柔軟性が得られず好ましくない。

【0015】本発明の非晶質ポリオレフィンは、数平均分子量が1,000~200,000であることが好ましく、1,500~100,000がより好ましい。数平均分子量が1,000以上であることにより非晶質ポリオレフィンに十分な機械的強度が付与され、数平均分子量が200,000以下であることにより分散性が良好になり、塗布や混合を容易に行うことができる。

【0016】非晶質ポリプロピレンとしては、結晶性ポリプロピレン製造時に副生するアタクチックポリプロピレンを用いてもよいし、原料からそれを目的として生産（以下、「目的生産」という）したものを用いてもよい。また、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、所定のプロピレンユニットを含有するように原料から目的生産したものを用いることができる。目的生産する場合、例えば、塩化マグネシウムに担持したチタン担持型触媒とトリエチルアンモニウムを用いて水素の存在下/または水素の不存在下で原料モノマーを共重合させて目的とするプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体系非晶質ポリオレフィンを合成することができる。また、該当する好適な市販品があれば、その市販品

を用いてもよい。そのような市販品としては、例えば、アメリカのRexene（レキセン）社製のREXTAC（レクスタック）（商品名）、ドイツのHuls（ヒュルス）社製のベストプラスト（商品名）、宇部レキセン社製のUBETAC APAO（商品名）などが挙げられる。

【0017】本発明の非晶質ポリオレフィンが、プロピレン/エチレン共重合体の場合には、エチレンユニットの含有率が30質量%以下のものが好ましく、1~20質量%のものがより好ましい。エチレンユニットの含有率が30質量%より多くなると、得られる非晶質ポリオレフィンがやわらかくなりすぎ、また表面粘着性が大きくなって取り扱い上不都合が生じて好ましくない。また、プロピレン/1-ブテン共重合体の場合には、1-ブテンユニットの含有率が50質量%以下のものが好ましく、1~50質量%のものがより好ましく、10~50質量%のものがさらに好ましい。1-ブテンユニットの含有率が50質量%より多くなると、得られる非晶質ポリオレフィンの軟化点が低くなりすぎて好ましくない。

【0018】上記非晶質ポリオレフィンのうち、特にブテン-1成分を10~50質量%含有するプロピレン/ブテン-1共重合体が、引っ張り伸び、反撥弾性率、凝集力が大きいことから、本発明において特に好適に用いられる。

【0019】さらに、本発明においては、非晶質ポリオレフィンとして、変性したものも用いることができる。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸および/またはそれらのエステル、酸無水物、金属塩などの誘導体を用いて変性した非晶質ポリオレフィンを用いることができる。それらの変性物のうち、無水マレイン酸、無水イタコン酸で変性したものが好適に用いられ、特に無水マレイン酸で変性したものが好適に用いられる。

【0020】本発明において、非晶質ポリオレフィンは、固体状のまま用いてもよいし、固体状のものを有機溶剤に溶解して用いてもよい。また、乳化物（エマルジョン）や分散物（ディスパージョン）として用いてもよい。

【0021】乳化物として用いる場合、従来から行われている①乳化重合により非晶質ポリオレフィンのエマルジョンを調製する方法、②非晶質ポリオレフィンを溶融状態あるいは溶液状態にし、水中に界面活性剤の存在下で分散させ、攪拌して、その剪断力により細かく砕く後乳化方法、③非晶質ポリオレフィン、カルボキシ変性ワックス、水および界面活性剤を押出機で溶融混練して乳化する方法、のいずれの方法で乳化したものをを用いてもよい。また、加熱、混練状態の非晶質ポリオレフィンに非イオン系界面活性剤を加え、次いで水を加えることに

よって得られる乳化物でもよい。乳化物として用いる場合、乳化剤や分散剤などができるだけ少ないものが結着作用が高いので好ましい。

【0022】本発明において、非晶質ポリオレフィンはいずれも単独で用いてもよいし、また2種以上を併用してもよい。

【0023】上記非晶質ポリオレフィンの使用量は、活物質としての水酸化ニッケル100質量部に対して、通常0.03～5質量部以上が好ましく、0.05～3質量部がより好ましく、0.1～2質量部がさらに好ましい。すなわち、合剤に十分な結着強度を付与するためには、0.03質量部以上にすることが好ましく、活物質の水酸化ニッケルの充填を高密度にし、電池反応を阻害しないためには5質量部以下とすることが好ましい。また、他のポリマー成分と混合して用いる場合は、総量が上記範囲内であることが好ましい。

【0024】本発明においては、活物質としての水酸化ニッケルと非晶質ポリオレフィンとを含有する合剤と、導電性基材とを用い、例えば以下に示すようにして電極を作製することができる。

【0025】活物質としての水酸化ニッケルの粉末を非晶質ポリオレフィン、必要に応じて、従来から用いられている増粘剤やバインダーの溶液に分散させて合剤含有ペーストを調製し、それを導電性基材に塗布し、乾燥および加圧成形することにより、導電性基材の表面に（導電性基材が発泡メタルなどのように多孔質の場合には、孔の内部にも）活物質としての水酸化ニッケルと非晶質ポリオレフィンとを含有する合剤を有する電極を得る。

【0026】本発明においては、活物質として水酸化ニッケルを用いるが、その水酸化ニッケルとしては、高容量、高出力化が可能であるという理由から、その粒子表面をコバルト化合物で被覆した水酸化ニッケルが好適に用いられる。このような粒子表面をコバルト化合物で被覆した水酸化ニッケルは、表面が活性で増粘剤、結着剤などを酸化分解させやすいが、非晶質ポリオレフィン、そのような酸化に耐え、優れた結着力を維持できることから、本発明においては、そのような水酸化ニッケルも好適に用いることができる。

【0027】特に上記水酸化ニッケルに対して、良好なコバルト酸化物の形成を目的として、マイクロ波などによるアルカリ性雰囲気下での加温処理を行った場合は、表面電位が高くなるため、従来のバインダーや増粘剤などでは分解が促進されるが、非晶質ポリオレフィンは、そのような場合でも分解を受けることなく、優れた結着力を維持することができる。

【0028】また、ペーストの調製にあたって用いる溶剤としては、水だけでなく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどに代表されるアルコールなどの有機溶媒も用いることができる。これらは、それぞれを単独で用いてもよいし、また2種以上を併用して

もよい。

【0029】上記合剤含有ペースト中には、必要により、従来から用いられているバインダーや増粘剤を併用してもよい。それらの一例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体などのフッ素樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体などのスチレンユニットを有する共重合体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類、ポリエチレン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキッド、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ポリアクリル酸などが挙げられる。これらのバインダーや増粘剤は、前述した問題の発生や活物質の充填率を考えると、活物質としての水酸化ニッケル100質量部に対して通常0.01～4質量部とするのが好ましい。

【0030】また、電極の性能を向上させるために、上記の合剤中に従来から用いられている導電助剤を配合してもよい。この導電助剤としては、ニッケル、コバルト、銅などの金属粉末、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン類などの炭素粉末、酸化スズ、酸化チタン、酸化コバルト、水酸化コバルトなどの金属化合物が用いられるが、アルカリ電解液と組み合わせて用いる場合には、導電性化合物のネットワークを形成可能なコバルト化合物が好ましい。また、合剤中の導電性を高めて活物質の利用効率を向上させる目的から、導電助剤としては一般に微粒子状態のものをを用いることが好ましい。

【0031】上記の電極において、導電性基材としては、ニッケル発泡体などの発泡メタルや、パンチングメタル、ニッケル箔などの金属板、あるいはエキスパンドメタルなどの金属網が用いられる。導電性基材として金属板または金属網を用いた場合には、従来のバインダーでは合剤の膨潤が進行しやすいため、発泡メタルを用いた場合に比べてサイクル特性が劣化してしまうが、非晶質ポリオレフィンはそのような場合でも優れた結着作用を発揮するので、合剤の膨潤が抑制されサイクル特性が向上する。

【0032】上記の電極は、セパレータを介して対極と共に積層し、その積層体のまま、あるいはその積層体を巻回体としてから、それを例えば金属缶などの密閉容器に電解液と共に封入して電気化学素子にされる。本発明において、電気化学素子とは電池やキャパシタをいい、本発明の電極は、例えば、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-亜鉛蓄電池などのアルカリ蓄電池の正極として用いることができ、また、電池以外にもキャパシタの電極として適用可能である。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に

説明する。ただし、本発明はそれらの実施例に例示のものに限定されることはなく、本発明の思想を逸脱しない範囲内で適宜変更可能である。

【0034】なお、以下の実施例では、非晶質ポリオレフィンとして宇部レキセン社製の非晶質ポリオレフィンであるUBETAC APAO UT2180（商品名）（以下、簡略化して「UT2180」で示す）、UBETAC APAO UT2780（商品名）（以下、簡略化して「UT2780」で示す）およびUBETAC APAO UT2585（商品名）（以下、簡略化して「UT2585」で示す）の3種を用いた。こ\*

\*これらの非晶質ポリオレフィンのモノマー組成を表1に示し、ポリマー性状を表2に示す。表2中のヘプタン不溶分とは、それらの非晶質ポリオレフィンの沸騰n-ヘプタンへの不溶分を意味し、その測定は、各試料約2gを3～5mm角のサイコロ状にし、ソックスレー抽出方式によって行った。また、表2中の密度は25℃における密度であり、溶融粘度は190℃における溶融粘度であり、これらの密度、溶融粘度および数平均分子量は宇部レキセン社のデータによるものである。

【0035】

【表1】

	プロピレン (質量%)	ブテン-1 (質量%)	エチレン (質量%)
UT2180	100	—	—
UT2780	65	35	—
UT2585	85	—	15

【0036】

【表2】

	ヘプタン不溶分 (質量%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	数平均分子量	溶融粘度 (c p s)
UT2180	10.6	0.86	5200	8000
UT2780	0.1	0.87	6400	8000
UT2585	0.0	0.86	8000	8500

【0037】実施例1

粒子表面をコバルト化合物で被覆した水酸化ニッケル（コバルト化合物中のコバルトが水酸化ニッケルに対して4質量%であり、水酸化ニッケル中に亜鉛を4.5質量%、コバルトを1質量%固溶させたもの）100質量部と、水酸化コバルト1質量部とを乾式混合し、さらに濃度2質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液10質量部とを混合した後、0.5質量部のUT2180を混練して、正極合剤含有ペーストを調製した。

【0038】次に、厚さが1.3mm、幅が120mm、長さが200mmのニッケル発泡体からなる導電性基材に、約5mmの幅の未塗布部を形成しながら上記合剤含有ペーストを連続塗布方式により塗布し、85℃で乾燥したのち、総厚が約0.6mmとなるように加圧成形して、シート状物とした。このシート状物を裁断し、幅36mm、長さ48mmで長手方向の端部に5mmのペースト未塗布部を有するペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

【0039】実施例2

非晶質ポリオレフィンとしてUT2780を用いた以外は、実施例1と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

【0040】実施例3

非晶質ポリオレフィンとしてUT2585を用いた以外は、実施例1と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

【0041】比較例1

非晶質ポリオレフィンに代えてポリビニルアルコールを用いた以外は、実施例1と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

【0042】比較例2

非晶質ポリオレフィンに代えて結晶性ポリプロピレン〔ユニオンポリマー社製のFM801（商品名）〕を用いた以外は、実施例1と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

【0043】比較例3

非晶質ポリオレフィンに代えて低粘度ポリエチレン〔宇部興産社製のZ517（商品名）〕を用いた以外は、実施例1と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

【0044】比較例4

非晶質ポリオレフィンに代えて高密度ポリエチレン〔出光石油化学工業社製の640UF（商品名）〕を用いた以外は、実施例1と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製した。

ル正極を作製した。

【0045】上記実施例1～3および比較例1～4のペースト式ニッケル正極と組み合わせて使用する負極は、以下に示すようにして作製した。すなわち、 $\text{MmNi}_{4.25}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.37}\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}$  (MmはLaを80質量%含有するミッシュメタル)の組成で平均粒径が $35\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末100質量部に、濃度2質量%のポリ-N-ビニルアセトアミド(重量平均分子量:3,000,000)水溶液10質量部と、濃度2質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液5質量部、スチレンと2-エチルヘキシルアクリレートの共重合体の分散液(共重合体の含率:40質量%)1.3質量部とを加えてよく混合して負極合剤含有ペーストとし、これをパンチングメタルに塗布して乾燥させ、加圧成形後に所定サイズに裁断して負極とした。

【0046】上記実施例1～3および比較例1～4のペースト式水酸化ニッケル正極を前記負極とともに、表面を親水化処理したポリプロピレン不織布製のセパレータ\*

\*を介して巻回し、単4サイズの電池缶に挿入し、これにアルカリ電解液(17g/lの水酸化リチウムと33g/lの酸化亜鉛とを含む濃度28.5質量%の水酸化カリウム水溶液)を注入した後、密封してニッケル-水素蓄電池とした。作製した電池を60℃で7時間保存した後、175mAの電流値で5時間充電し、140mAで電池電圧が1Vに低下するまで放電する充放電サイクルを放電容量が一定になるまで繰り返し、さらに140mAで7.5時間充電し、1時間休止後に140mAで電池電圧が1Vとなるまで放電して標準容量を求めた。

【0047】その後、650mAで充電( $-\Delta V=10\text{mV}$ で終止)し、20分間休止した後、650mAで放電(終止電圧:1V)を行う充放電サイクルを繰り返し、放電容量がサイクル初期の80%に低下するまでのサイクル数を求めた。その結果を表3に示す。

【0048】

【表3】

	標準容量 (mAh)	サイクル数 (回)
実施例1	702	750
実施例2	700	755
実施例3	700	740
比較例1	680	335
比較例2	690	650
比較例3	692	660
比較例4	692	670

【0049】表3に示す結果から明らかなように、実施例1～3は、標準容量が大きく、特にサイクル数が比較例1～4に比べて多く、高容量でかつサイクル特性が優れていた。このように、実施例1～3のサイクル特性が優れていたのは、実施例1～3では、その正極の作製にあたってバインダーとして用いたプロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンが、耐酸化性、耐アルカリ性が優れ、正極に良好な結着強度を付与し、かつ電池反応を阻害せず、充放電サイクルに伴う正極の膨潤を抑制することができたことによるものと考えられる。

【0050】これに対して、比較例1は、特にサイクル数が少なく、サイクル特性が劣っていた。これは、比較例1の正極の作製にあたってバインダーとして用いたポリビニルアルコールがアルカリ電解液によって分解するため、充分な結着力が得られない上に、その分解物が電池反応に悪影響を及ぼすため、サイクル特性が極めて悪くなったものと考えられる。また、比較例2の正極の作製にあたってバインダーとして用いた結晶性ポリプロピレン、比較例3の正極の作製にあたってバインダーとして用いた低密度ポリエチレン、比較例4の正極の作製に

あたってバインダーとして用いた高密度ポリエチレンなどは、アルカリ電解液による分解のおそれがないと考えられるが、それらの結着力が低いため、充放電サイクルの増加に伴う電極の膨潤を充分に抑制することができず、そのため、比較例2～4も、実施例1～3に比べて、サイクル特性が劣っていた。

【0051】実施例4

実施例1と同様の水酸化ニッケルを用い、その水酸化ニッケル100質量部に対して、水酸化コバルトを5質量部とし、濃度2質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を12質量部とし、UT2180を1.5質量部とした以外は、実施例1と同様にして正極合剤含有ペーストを調製した。

【0052】導電性基材としては、厚さ $40\mu\text{m}$ のニッケル板に対し、0.6mmの打ち抜き間隔で、打ち抜き孔の最大径が0.75mmとなり、かつ打ち抜きバリが残るように上下に打ち抜き、さらにエンボス加工を施して全厚を0.80mmとしたものを用い、この導電性基材に前記正極合剤含有ペーストを塗布し、0.81mmの間隔のブレードを通して均一厚みの塗布物にした。こ



れを 80℃で 1 時間乾燥した後、加圧成形してシート状にし、それを幅 36 mm、長さ 58 mm に裁断して理論容量 550 mAh のペースト式水酸化ニッケル正極とした。

【0053】上記ペースト式水酸化ニッケル正極を実施例 1 の場合と同様の負極と組み合わせて使用し、それ以外は実施例 1 の場合と同様にしてニッケル-水素蓄電池を作製した。

【0054】比較例 5

UT2180 に代えて、濃度 60 質量%のポリテトラフルオロエチレン分散液 3.5 質量部を用いた以外は、実\*

\* 実施例 4 と同様にしてペースト式水酸化ニッケル正極を作製し、かつニッケル-水素蓄電池を作製した。

【0055】上記実施例 4 および比較例 5 の電池について、1100 mA の電流値で、 $-\Delta V = 5 \text{ mV}$  の充電カット条件で充電し、1650 mA で電池電圧が 1 V に低下するまで放電する充放電サイクルを繰り返して放電容量を測定し、放電容量が初期容量（初回の放電容量）の 80% に低下するまでのサイクル数を求めた。その結果を表 4 に初期容量と共に示す。

【0056】

【表 4】

	初期容量 (mAh)	サイクル数 (回)
実施例 4	512	187
比較例 5	500	95

【0057】表 4 に示す結果から明らかなように、実施例 4 は、初期容量が大きく、特にサイクル数が比較例 5 に比べて多く、高容量でかつサイクル特性が優れていた。このように、実施例 4 のサイクル特性が優れていたのは、実施例 4 では、その正極の作製にあたってバインダーとして用いたプロピレンユニットを主体とする非晶質ポリオレフィンである UT2180 が、耐酸化性、耐アルカリ性が優れ、正極に良好な結着強度を付与し、かつ電池反応を阻害せず、充放電サイクルに伴う正極の膨潤を抑制することができたことによるものと考えられる。

【0058】これに対して、比較例 5 は、実施例 4 に比べて、初期容量が小さく、特にサイクル数が少なく、サイクル特性が劣っていた。これは、比較例 5 の正極の作製にあたってバインダーとして用いたポリテトラフルオロエチレンの結着力が劣るため、正極合剤同士や正極合剤と導電性基材との間に十分な結着力が得られなかった※

※ ことなどによるものと考えられる。

【0059】上記のように、本発明では、金属板を導電性基材として用いた実施例 4 の電池でも、その効果が顕著であり、実施例 4 の電池では、1100 mA での充電（2C 相当）および 1650 mA での放電（3C 相当）という厳しい充放電条件にもかかわらず、優れたサイクル特性を有していた。一方、従来のバインダーであるポリテトラフルオロエチレンを用いた比較例 5 の電池では、バインダーの結着力が劣るため、サイクル初期に活物質の脱落や合剤の膨潤が生じ、容量低下が生じ、サイクル特性が大幅に低下した。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、充放電サイクルの増加に伴う活物質の脱落や電極の膨潤を抑制でき、高容量でかつサイクル特性が優れた電極および電気化学素子を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H01M 4/74  
10/30

識別記号

F I

H01M 10/30  
H01G 9/00

テーマコード（参考）

Z  
301A

F ターム（参考） 4J002 BB111 DE096 GQ02  
5H017 AA02 AS02 CC03 CC05  
5H028 AA05 AA06 CC08 EE05 EE06  
FF04  
5H050 AA07 BA11 CA03 DA02 DA04  
DA11 EA23 EA29 FA20 GA10  
HA01 HA11